

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275859

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/075
C08L 83/06
C09D 5/00
G02B 1/10
G02B 5/28
G03F 7/004
G03F 7/027
G03H 1/02
// C09D183/04

(21)Application number : 11-086052

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1999

(72)Inventor : TERANISHI TAKU
SETA TSUTOMU
KAWABATA MASAMI

(54) PHOTODESETTING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid hindrance on hardening of a coating film surface by oxygen by incorporating an addition polymerizable compd. having ethylenic unsatd. double bonds and other compds.

SOLUTION: This photodesetting compsn. contains an addition polymerizable compd. having ethylenic unsatd. double bonds, a siloxane compd. having at least two alkoxy groups directly coupled to Si atoms, or a vinyl resin, photoradical producing agent, photoacid producing agent, and if necessary, a sensitizing dye and/or UV absorbent. The addition polymerizable compd. having ethylenic unsatd. double bonds preferably used initiates addition polymn. and hardens by the effect of free radicals produced from the photoradical producing agent by irradiation of light. As for the aforementioned compd., unsatd. carboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid can be used, and most preferably as the addition polymerizable compd. having ethylenic unsatd. double bonds, acrylates or methacrylates are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

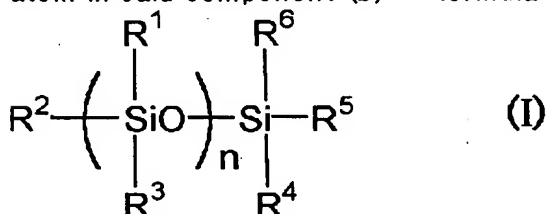
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The photoresist constituent containing the compound which has an ethylene nature partial saturation double bond and in which addition polymerization is possible, the siloxane compound which has at least two or more alkoxy groups linking directly to (b) Si atom or vinyl system resin, (c) light radical generating agent, and the (d) photo-oxide generating agent.

[Claim 2] the siloxane compound which has at least two or more alkoxy groups linking directly to Si atom in said component (b) — formula (I): — [Formula 1]



(R1, R2, R3, R4, R5, and R6 among a formula) The same or at least two which may differ and are chosen as arbitration from R1, R2, R3, R4, R5, and R6 are the alkoxy group of carbon numbers 1–100. And it is the organic radical of the carbon numbers 1–100 in which except [these] have an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and a silicon atom, or do not have them. the part or all the hydrogen atoms in this organic radical may be permuted by the fluorine atom or the fluorine atom, and the chlorine atom, and; and n express the integer to 0–100. The photoresist constituent according to claim 1 which is what is expressed.

[Claim 3] The photoresist constituent according to claim 1 or 2 either [at least /whose] the optical radical generating agent (aforementioned [c]) or a photo-oxide generating agent (d) is a diaryl iodonium salt.

[Claim 4] The photoresist constituent according to claim 1 to 3 which furthermore also contains (e) sensitizing dye and/or the (f) ultraviolet ray absorbent.

[Claim 5] The optic formed using a photoresist constituent according to claim 1 to 4.

[Claim 6] The optic according to claim 5 which is coating for light reflex prevention.

[Claim 7] In the optical interference film as a cascade screen which consists of two-layer [which are made to harden a photoresist constituent according to claim 1 to 4 by optical exposure, and are formed on a substrate /from which a refractive index differs /the upper layer and two-layer / lower layer] This upper layer contains the condensate of said component (b), and this lower layer contains the polymer of said component (a). The optic according to claim 5 which is the optical interference film which carries out interference coloring or interference areflexia when the reflected light from said substrate interferes mutually from the interface formed of the difference of said two-layer refractive index from this upper front face.

[Claim 8] In the Mitsutaka transparency film which is made to harden a photoresist constituent according to claim 1 to 4 by optical exposure, and is formed on a substrate And the polymer of said component (a) mainly carries out localization to the part contiguous to said substrate. the part distant from said substrate — mainly — the condensate of said component (b) — By making almost equal the refractive index of the part which a refractive index changes gradually toward the part which adjoins a substrate from the part which is distant from said substrate with it, and adjoins the refractive index of a substrate, and a substrate The optic according to claim 5 which is the Mitsutaka transparency film which lost the light reflex from the interface formed from the part

contiguous to this substrate, and said substrate.

[Claim 9] The volume mold hologram containing at least one layer of hologram recording layers which used the photoresist constituent according to claim 1 to 4, and were formed on the transparence substrate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to optical goods, such as optical interference film using the photoresist constituent and it which can give high hard facing nature and the outstanding optical property to the paint film obtained, the Mitsutaka transparency film, or a hologram.

[0002]

[Description of the Prior Art] Compared with the thermosetting constituent, since the photoresist constituent which starts the photoreaction by radiation exposure of the light or near-infrared light, and is hardened can attain space-saving-izing and energy saving of a hardening facility, it is excellent in economical efficiency. Moreover, since said photoresist constituent may also suit environmental preservation in recent years and the criteria of insurance health, the field of the invention is expanded, for example, the use as the platemaking ingredient by laser scan record, or the object for printed circuit formation and the sensitive material further for hologram record is expected.

[0003] As an example of a photoresist constituent, as for the ultraviolet curing mold coating constituent, the system containing the system containing ** acrylic radical content monomer or oligomer, and an optical radical generating agent and ** epoxy group content monomer or oligomer, and a photo-oxide generating agent is known conventionally. ** In order to be characterized by a cure rate being quick, the cost of a raw material being cheap, and the degree of freedom of selection being large but on the other hand to use the addition polymerization of the acrylic radical by the free radical as a hardening means, polymerization inhibition arises by the oxygen in an ambient atmosphere, and it has as a result the fault that the hardenability on the front face of a paint film falls. Therefore, when a thin film was formed using such a photoresist constituent of the conventional known, a polymerization and hardening of needed to be done under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the problem was in workability. Moreover, ** causes the ring opening polymerization of the epoxy group content compound which is base resin using the acid generated from the acid generator by UV irradiation, and although hardened, it has troubles, like being a polymerization, that a polymerization and hardening inhibition arise by moisture or the alkali, or raw material cost is high.

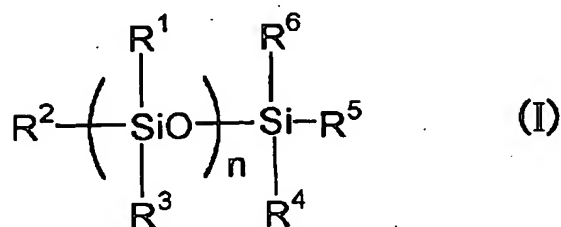
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it is conquering the trouble about the above photoresist constituents of the conventional known, and the purpose of this invention is offering the photoresist constituent which also raised the hardenability inside a paint film at the same time it avoids the hardening inhibition on the front face of a paint film by oxygen.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the photoresist constituent containing the compound which has (a) ethylene nature partial saturation double bond and in which addition polymerization is possible, the siloxane compound which has at least two or more alkoxy groups linking directly to (b) Si atom or vinyl system resin, (c) light radical generating agent, and the (d) photo-oxide generating agent. the siloxane compound which has at least two or more alkoxy groups directly linked with Si atom among said component (b) in this invention — bottom type (I): —

[Formula 2]



(R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶ among a formula) The same or at least two which may differ and are chosen as arbitration from R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶ are the alkoxy group of carbon numbers 1–100. And it is the organic radical of the carbon numbers 1–100 in which except [these] have an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and a silicon atom, or do not have them. the part or all the hydrogen atoms in this organic radical may be permuted by the fluorine atom or the fluorine atom, and the chlorine atom, and; and n express the integer to 0–100. It is expressed. In the desirable mode of this invention, either [at least] said component (c) or (d) is a diaryl iodonium salt. This invention may also contain (e) sensitizing dye and/or the (f) ultraviolet ray absorbent further.

[0006] This invention also offers the optic formed using said photoresist constituent. In an optic, coating for acid resisting and the Mitsutaka transparency film are also included. Moreover, the volume mold hologram containing at least one layer of hologram recording layers which used said photoresist constituent and were formed on the transparence substrate also offers this invention. [0007]

[Function] It is thought that the photoresist constituent of this invention is hardened by the following photoreaction. If light is irradiated by the photoresist constituent of this invention, a photo-oxide generating agent (d) to the optical radical generating agent (c) contained in a constituent to a free radical or an acid will be generated, respectively. The free radical generated from said component (c) carries out the addition polymerization of the compound (a) which has an ethylene nature partial saturation double bond and in which addition polymerization is possible. Or the alkoxy group linking directly to Si atom in a component (b) causes hydrolysis, and generates a silanol group (–Si–OH), after that, this silanol group carries out dehydration condensation, polysiloxane structure (–Si–O–Si–) is formed, and the acid generated from said component (d) hardens it.

[0008] In the paint film using the photoresist constituent of this invention, inhibition of paint film hardening by oxygen does not arise, but a front face and the interior harden completely. For example, on the paint film front face which the hardening inhibition by oxygen may produce, hardening through hydrolysis of –Si–O–C–association by the former acid takes place preferentially. Inside a paint film, said component (a) carries out addition polymerization, and is hardened by the radical addition polymerization by the free radical. That is, the thin film which has a good optical property can be formed, without discovering the hard-facing nature which was excellent under the oxygen existence ambient atmosphere, and the bleeding of the unreacted component from the interior to a front face occurring, if the photoresist constituent of this invention is used.

[0009]

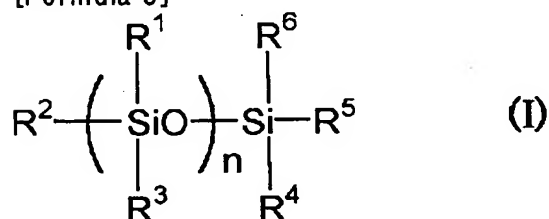
[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The photoresist constituent which is the 1st mode of this invention contains (e) sensitizing dye and/or the (f) ultraviolet ray absorbent the compound which has (a) ethylene nature partial saturation double bond and in which addition polymerization is possible, the siloxane compound which has at least two or more alkoxy groups linking directly to (b) Si atom or vinyl system resin, (c) light radical generating agent, the (d) photo-oxide generating agent, and if needed.

[0010] The compound (a) which has the ethylene nature partial saturation double bond used suitable for the photoresist constituent of this invention and in which addition polymerization is possible starts and hardens addition polymerization according to an operation of the free radical generated from said component (c) by optical exposure. As an example of such a compound (a), for example An acrylic acid, a methacrylic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as an itaconic acid and a maleic acid : Ethylene glycol, Tetraethylene glycol, neopentyl glycol, propylene glycol, 1, 2–butanediol, trimethylol propane, pentaerythritol, Ester of polyhydroxy compounds, such as tripentaerythritol, and the above–mentioned unsaturated carboxylic acid; Trimethylol propane glycidyl ether, Pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, The reactant of

epichlorohydrin and a 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl)-propane, The addition reaction object of epoxide, such as diglycidyl ester of a phthalic acid, and the above-mentioned unsaturated carboxylic acid; Hexamethylene di-isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, A polyfunctional isocyanate compound and 2-hydroxyethyl acrylate, such as 4 and 4'-methylenebis (phenyl isocyanate), 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, The polyurethane acrylate and polyurethane methacrylate which are compounded from the acrylic ester or methacrylic ester which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxypropyl methacrylate, and the above-mentioned polyhydroxy compound; Acrylamide, Ethylene bis-acrylamide, ethylene bis-methacrylamide, hexa methylenebis acrylamide, Acrylamides and methacrylamide, such as hexa methylenebis methacrylamide; N-vinyl compounds, such as vinyl ether [, such as the butanediol divinyl ether and the cyclohexane dimethanol divinyl ether,]; and N-vinyl formamide, are mentioned. In this invention, acrylic ester or methacrylic ester is used most preferably as the above-mentioned component (a).

[0011] the siloxane compound which is one of the components (b) used by this invention and which has at least two or more alkoxy groups linking directly to Si atom — general — formula (I): —

[Formula 3]



(R1, R2, R3, R4, R5, and R6 among a formula) The same or at least two which may differ and are chosen as arbitration from R1, R2, R3, R4, R5, and R6 are the alkoxy group of carbon numbers 1-100. And it is the organic radical of the carbon numbers 1-100 in which except [these] have an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and a silicon atom, or do not have them. the part or all the hydrogen atoms in this organic radical may be permuted by the fluorine atom or the fluorine atom, and the chlorine atom, and; and n express the integer to 0-100. It is expressed, and it will not be limited especially if it is the siloxane compound which has at least two or more -Si-O-C- association which is hydrolyzed and carries out dehydration condensation after that according to an operation of the acid generated by optical exposure from the below-mentioned component (d) contained in the photoresist constituent of this invention.

[0012] At least two chosen as arbitration from R1, R2, R3, R4, R5, and R6 among the above-mentioned formula It is the alkoxy group of carbon numbers 1-100 which has Si-O-C association in relation to Si atom. As such a radical Methoxy and ethoxy *n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, Straight chain or branching alkoxy group; and/or said alkoxy group and methoxy methanol to the carbon numbers 1-100, such as tert-butoxy, Methoxy ethanol, an ethoxy methanol, ethoxy ethanol, isopropoxy ethanol, A butoxy methanol, butoxy ethanol, propylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol, propylene glycol, the propylene glycol monoethyl ether, N-dimethylamino ethanol, benzyl alcohol, a phenol, Various kinds of alkoxy groups compounded by alcoholic exchange reaction with the various alcohol of the carbon numbers 1-100, such as 2-chloroethanol, 3-chloropropanol, trimethoxysilyl ethanol, 2, and 3-pentafluoro propanol, are mentioned.

[0013] Moreover, radicals other than what has said Si-O-C association among the above-mentioned formula in the above-mentioned formula, and among R1, R2, R3, R4, R5, and R6 Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, tert-butyl, Hexyl, cyclohexyl, octadecyl, vinyl, an allyl compound, styryl, The straight chain, branching, or the annular alkyl group to the carbon numbers 1-100, such as benzyl, An alkenyl radical or an aralkyl radical; Glycidoxy ethyl, glycidoxy propyl, The epoxy alkyl group to the carbon numbers 1-30, such as ethyl; Phenyl, (3, 4-epoxycyclohexyl) The aryl group to the carbon numbers 6-100, such as toluyl one and naphthyl; Acetyl, The acyl group to the carbon numbers 2-30, such as benzoyl; Aminoethyl, The amino alkyl group to the carbon numbers 2-100, such as N and N-dimethylaminoethyl, N, and N-diethylamino propyl; Mercaptomethyl, The mercapto alkyl group to the carbon numbers 1-100, such as mercapto ethyl; the halo alkyl group to carbon numbers 1-100 (however, the halogen to contain) It is a fluorine or chlorine and trifluoro propyl, pentafluoro propyl, 2-chloro ethyl, trifluoro acetyl, trifluoro acetoxy propyl, etc. are specifically mentioned. It may be chosen out of the group which consists of Monod to Monod, the G or the

Tori-alkyl silyl radical, Monod, the G, the Tori-alkenyl silyl radical, or carbon numbers 1-100 to the carbon numbers 1-100, such as; or trimethylsilyl, dimethyl allyl compound silyl, methyl allyl compound phenyl, diaryl methyl silyl, triaryl silyl, diphenyl methyl silyl, and triphenyl, G, or the Tori-aryl silyl radical.

[0014] It may be an integer to 0-100 among an upper type (I). It is not desirable in order that the hardenability on the front face of a paint film obtained may carry out low, if n exceeds 100.

[0015] In this invention, as an example of said siloxane compound preferably used as said component (b) the case where n is 0 — a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, etc. — tetra-alkoxysilane compound; methyl trimetoxysilane — Ethyltrimetoxysilane, ethyltriethoxysilane, propyltrimetoxysilane, Propyl triethoxysilane, phenyltrimetoxysilane, phenyltriethoxysilane, Vinyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimetoxysilane, gamma-metacryloxy trimetoxysilane, gamma-aminopropyl trimetoxysilane, Trialkoxysilane compounds, such as 3 and 4-epoxycyclohexyl ethyltrimetoxysilane; Dimethoxy dimethylsilane, Diethoxy dimethylsilane, diethoxy diethylsilane, JIMEKISHI methyl chlorosilane, Diethoxy dichlorosilane, diethoxysilane, a dimethyl dipropoxy silane, Diethoxy methylsilane, dimethoxymethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl silane, Dimethoxy-3-mercapto propyl methylsilane, a diethoxy methylvinyl silane, Dialkoxy silane compounds, such as a diethoxy divinyl silane, 3-methacryloxypropyl dimethoxymethylsilane, a dimethoxymethyl-3-piperazino propyl silane, and dibutoxy dimethylsilane, etc. are mentioned. Especially, methyl trimetoxysilane, dimethyldimethoxysilane, methyl triethoxysilane, or dimethyl diethoxysilane is desirable. These may be used independently and may use two or more sorts together. Or when n is 100 or less [1 or more], as an example of a siloxane compound suitable as said component (b), a dodeca methoxy siloxane, a dodeca ethoxy siloxane, a G (gamma-glycidoxy propyl) deca methoxy siloxane, a tetrapod-(gamma-glycidoxy propyl) screw (trimethoxysilyl ethyl) dodeca methyl siloxane, a screw (trimethoxysilyl ethyl) hexa methyl tetramethoxy siloxane, a JI (trifluoro acetyl) hexa (pentafluoro propyl) tetramethoxy siloxane, etc. are mentioned.

[0016] It is distinguished by the integrated state of Si atom in a molecule among an upper type (I) among the components (b) used by this invention whether n has which structure by having network-like structure, even if 100 or less or more 1 siloxane compound has the chain structure. The number of association with Si atom with which, as for a chain-like siloxane compound, Si atom adjoins including Si atom whose number (the number of association) which has combined the siloxane compound which has network-like structure with the oxygen atom of the adjoining siloxy radical (namely, -O-Si) is 3 or 4 is 2. Usually, since the valence of Si atom is 4, the number of association has combined three or less thing with the alkoxy group, the hydrocarbon group, or the hydrogen atom in Si atom which exists in said siloxane compound in addition to Si atom. As such a hydrocarbon group, the aliphatic hydrocarbon radical and the aromatic hydrocarbon radical of carbon numbers 6-14 which may be permuted with the halogen of carbon numbers 1-10 are desirable. As an example of an aliphatic hydrocarbon radical, a thing alicyclic [like the thing of the shape of a chain, such as a methyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, an octyl radical, a decyl group, a trifluoro propyl group, and a nona fluoro hexyl group, and a cyclohexyl radical, and a methylcyclohexyl radical] etc. is mentioned. Moreover, as an example of an aromatic hydrocarbon radical, a phenyl group, p-tolyl group, a biphenyl radical, an anthra sill radical, etc. are mentioned. As an alkoxy group, the thing of carbon numbers 1-8 is mentioned. As an example, a methoxy group, an ethoxy radical, a phenoxy group, an octyloxy radical, a tert-butoxy radical, etc. are mentioned. In the case of the chain-like polysilane used as said component (b), especially as a radical combined in addition to Si atom, a viewpoint to the methyl group and phenyl group of synthetic ease are desirable.

[0017] as the example of the siloxane compound of marketing suitably used as said component (b) in this invention — the Mitsubishi Chemical make — MS-51 (poly methoxy polysiloxane) etc. is mentioned.

[0018] Or the vinyl system resin which has at least two or more alkoxy groups linking directly to Si atom used as said component (b) can be prepared by copolymerizing the monomer which has an alkoxy group linking directly to Si atom, and the monomer and the monomer which can be copolymerized. As an example of the monomer which has an alkoxy group linking directly to Si atom, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, allyl compound trimethoxysilane, decenyl trimethoxysilane, 4-vinyl phenyltrimethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-

methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-acryloxy pro PIRUTORI butoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, etc. are mentioned, for example.

[0019] moreover, as the above-mentioned monomer and a monomer which can be copolymerized You may be the monomer used for the usual radical polymerization. For example, a partial saturation aromatic compound (For example, styrene), a partial saturation acid (for example, an acrylic acid, a methacrylic acid), the alkyl ester (for example, ethyl acrylate and butyl acrylate —) of a partial saturation acid Ethylhexyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxy butyl acrylate, Methyl methacrylate, butyl methacrylate, ethylhexyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, a partial saturation amide (for example, acrylamide, dimethyl acrylamide), etc. are mentioned. In this invention, in order to prepare the vinyl system resin as said component (b), these one sorts or two sorts or more may be used.

[0020] vinyl system resin suitable as a component (b) — the two above-mentioned sorts of monomers — polymerization initiator [— for example Azobisisobutyronitril, 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), Azo compounds, such as an azobis cyano valeric acid, a hydrogen peroxide, ammonium persulfate, Inorganic peroxides, such as potassium persulfate, t-butyl hydroperoxide, Organic peroxide], such as benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, and a cumene hydroperoxide, is used 0.1 to 10% of the weight to the monomer whole quantity. It can prepare by copolymerizing in solvents (for example, isopropanol, butyl cellosolve, methoxy propanol, ethoxy propanol, a methyl ethyl ketone, etc.). In order to control that the alkoxy group linking directly to Si atom in the former monomer reacts at the time of copolymerization, as for especially the polymerization temperature that is one of the **** conditions, it is desirable to use the initiator (initiator which used together reducing agents, such as sodium hydrogen sulfite, a Rongalite, and an ascorbic acid, to an above-mentioned inorganic peroxide and organic peroxide) of a redox system, and to copolymerize at about 40-60-degree C low temperature.

[0021] When sensitizing dye (e) is contained by optical exposure in a direct or photoresist constituent, the optical radical generating agent (c) preferably used by this invention will not be limited especially if a free radical required for that of ** which gives said component (a) for the light or near-infrared light energy which sensitizing dye (e) absorbed to a polymerization reaction energy or by carrying out an electronic transition is generated.

[0022] As an example of the optical radical generating agent (c) contained suitable for the photoresist constituent of this invention A 2 and 2'-screw bis-imidazole compound; (O-chlorophenyl)-4, 4', 5 and 5, and' — the — tetra-phenyl —1 and 1' — biimidazole, 2, and 2 — the — screw (O-chlorophenyl) —4, 4', and '5, 5' — tetrakis (2, 3-dimethoxy phenyl) —1 and 1' — biimidazole etc. 2, 4, 6-tris (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, The 2-methyl —4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, The 2-phenyl —4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2, 4-screw (TORIKURORO methyl)-6-2, such as (p-methoxyphenyl vinyl)-1,3,5-triazine and 2-(4' — methoxy — 1'-naphthyl)-4, and 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 4, a 6-permutation-1,3,5-triazine compound; Diphenyliodonium, — dichloro diphenyliodonium, and 4 and 4' 4, 4'-dimethoxy diphenyliodonium, 4 and 4'-G t-butyl diphenyliodonium, — isopropyl diphenyliodonium, and 4-methyl-4'3, 3'-dinitro diphenyliodonium, etc., Chloride, bromide, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, Hexafluoroarsenate, hexafluoroantimonate, tetrakis (pentafluorophenyl) borate, The diaryl iodonium salt which combined trifluoromethylsulfonate, Metal arene complexes, such as onium salt compound; titanocene, ferrocenes, etc., such as a triarylsulfonium salt, diaryl diazonium salt, and a thoria reel seleno NIUMU salt, thoria reel phosphonium salt; Benzyl, A benzoin, benzoin alkyl ether, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, benzoin ether compound [, such as 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propane-1-ON,]; — ketal compound [, such as benzyl alkyl ketal]; — a 2 and 2'-dialkoxy acetophenone — 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, p-t-BUCHIRUTORI chloroacetophenone, Acetophenone compounds, such as a p-t-butyl cyclo acetophenone; A benzophenone, A 4-chlorobenzo phenon, 4, and 4'-dichloro benzophenone, methyl o-benzoylbenzoate, 3, a 3' — dimethyl-4-methoxybenzophenone and 4-benzoyl —4'-methyl diphenyl sulfide, Benzophenone compounds, such as dibenzosulfone; A thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, Thioxan ton compound; anthraquinone compounds, such as 2-alkylthio xanthone and 2, and 4-dialkyl thioxan ton; Peroxide; N-phenylglycine, such as 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod (tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, N-(p-chlorophenyl) glycine, N-hydroxyethyl-N-phenylglycine, N-aryl glycine compounds, such as N-(2-hydroxy-3-methacryloxypropyl)-N-phenylglycine; 2, 4, 6-trimethyl benzoyl-diphenyl acyl phosphine oxide, Acyl phosphine oxide compounds, such as screw (2, 4, 6-trimethyl benzoyl) phenyl acyl phosphine oxide, are mentioned. In this invention, the above-

mentioned component (c) may be used for arbitration combining two or more sorts.

[0023] In the constituent of this invention, the (d) photo-oxide generating agent generates an acid through direct or the operation of sensitizing dye (e) added if needed by optical exposure. As an example of the photo-oxide generating agent suitably used in this invention S.Peter Pappas work "UV Curing: Science and Technology" B.Klingert work "Comments Inorg.Chem." (109-138 pages) No.3 and Vol.1998[7 or]; and Masahiro Kadooka work — " — a new UV-EB hardening technique and application expansion —, although what is indicated by known publications, such as new photocatalyst—" (the 1st ** (version), rad tech study group issue, 69-86 pages, 1997), is included It is not limited to these. Or what is chosen from 2 which indicated the above-mentioned component (c), 4, a 6-permutation-1,3,5-triazine compound, an onium salt compound, or a metal arene complex as a component (d) of this invention can be used. In this invention, the above-mentioned component (d) may be used for arbitration combining two or more sorts.

[0024] The photoresist constituent of this invention may contain sensitizing dye (e) for the purpose of the improvement in sensibility. The light or near-infrared light energy is absorbed with sensitizing dye (e) here. Energy transfer or the thing which carries out an electronic transition is meant for the energy to said component (c) or (d). For example, azo dye, an anthraquinone pigment, naphthoquinone coloring matter, diaryl one, and thoria reel methane system coloring matter, Cyanine dye, merocyanine coloring matter, fluoran system coloring matter, SUKUWARIRIUMU system coloring matter, Crocodile NIUMU system coloring matter, pyrylium system coloring matter, thio pyrylium system coloring matter, a phthalocyanine derivative, A naphthalocyanine derivative, indigo system coloring matter, coumarin coloring matter, Quinacridone system coloring matter, Kino FUTARON system coloring matter, pyrrolo pyrrole system coloring matter, BENZOJI hula non system coloring matter, An acridine dye, oxazine system coloring matter, thiazin system coloring matter, a xanthene dye, styryl system coloring matter, SUPIRO pyran system coloring matter, SUPIRO oxazine system coloring matter, fluorescein system coloring matter, an organic ruthenium complex, etc. are mentioned. Moreover, as said sensitizing dye, each coloring matter indicated by known publication big river HARASHIN work "functional coloring matter" (1992, Kodansha SAIENTIFIKU), the Matsuoka **** "the chemistry of coloring matter and application" (1994, Dainippon Tosho), big river HARASHIN work "a coloring matter handbook" (1986, Kodansha), etc. can use it.

[0025] When an onium salt is especially used in this invention as an optical radical generating agent (c) or a photo-oxide generating agent (d), "J.P.Fouassier work Radiation Curing in Polymer Science and Technology-Volume II Photoinitiating Systems-Chapter8, Latest Developments in the Chemistry of Onium Salts" (in 1993) The benzoin ether system initiator indicated by ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLICATION LTD., It is sometimes effective to use an alpha-hydroxy acetophenone system initiator, an acyl phosphine oxide system initiator, a titanocene system initiator, etc. as sensitizing dye (e). The photoresist constituent of this invention may be contained combining one sort chosen from the above-mentioned compound, or two sorts or more in arbitration so that a corresponding light of wavelength may be absorbed as sensitizing dye (e).

[0026] In this invention, the loadings of said optical radical generating agent (c), a photo-oxide generating agent (d), and sensitizing dye (e) may change depending on the thickness of the paint film which it is going to form. That is, if there are few said components (c) and loadings of (d), sensibility will become low, or if there are few loadings of a component (e), improvement in sensibility will not be attained, and the time amount which a constituent hardens cannot be shortened. On the contrary, if there are still too more loadings of a component (e) when it is contained, said component (c) and the loadings of (d), and, the storage stability as a photoresist constituent will fall and the reinforcement of a paint film and the solvent-proof solubility which are formed will fall.

[0027] It is possible to also make it contain the ultraviolet ray absorbent (f) (for example, a benzophenone system, an ultraviolet ray absorbent, a benzotriazol system, an oxalic acid anilide system, a dicyano acrylate system, a triazine system, etc.) of further the conventional known, in order to raise the weatherability of the hardening film in the photoresist constituent of this invention. When it contains such an ultraviolet ray absorbent (f) in the constituent of this invention, it is desirable to make the sensitizing dye (e) which acts with the light of different wavelength from the absorption wavelength region of an ultraviolet ray absorbent contain.

[0028] The (Compound a) 1-99 % of the weight which the photoresist constituent of this invention sets the constituent whole quantity to 100, and has an ethylene nature partial saturation double

bond and in which addition polymerization is possible, A siloxane compound or the vinyl system (resin b) 1-99 % of the weight which has at least two or more alkoxy groups directly linked with the 5 - 50 % of the weight; Si atom preferably, desirable — a 5 - 50 % of the weight; light radical generating agent — (c) 0.1-20 % of the weight — desirable — 1 - 10 % of the weight; and a photo-oxide generating agent (d) — 1 - 10 % of the weight may be contained preferably 0.1 to 20% of the weight.

[0029] Moreover, in the photoresist constituent of this invention, 0.1 - 1 % of the weight; and/or an ultraviolet ray absorbent (f) may be preferably contained in 0.5 - 10% of the weight of an amount 0.1 to 20% of the weight 0.01 to 5% of the weight if needed, using the constituent whole quantity as 100 for sensitizing dye (e).

[0030] Furthermore, the photoresist constituent of this invention may use together a macromolecule binder, a thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, a coloring agent, etc. if needed. A macromolecule binder has the various improvement purposes, such as compatibility, film-forming, development nature, and an adhesive property, and may be suitably chosen according to the purpose.

[0031] In this invention, said constituent may be prepared by the usual approach. An above-mentioned indispensable component [(a) -(d)] and arbitration component [(e), and/or (f)] for example, as it is or the need — responding — a solvent (for example, a methyl ethyl ketone and an acetone —) Ketone solvent, such as a cyclohexanone; Ester solvent; toluene, such as ethyl acetate, butyl acetate, and ethylene glycol diacetate, Aromatic series system solvents, such as a xylene; Methyl cellosolve, ethylcellosolve, Cellosolve system solvents, such as butyl cellosolve; A methanol, ethanol, Ether system solvents, such as alcoholic solvent, such as propanol, a tetrahydrofuran, and dioxane; halogen system solvents, such as dichloromethane and chloroform, are blended and it can prepare by mixing in a cool place for example, using a high-speed agitator.

[0032] After it is applied on a substrate and a request dries using the usual means (for example, a bar coating machine, an applicator, or a spinner), radiation curing of the photoresist constituent of this invention is carried out, and it gives a desired paint film. The substrate used here may be chosen from substrates of the conventional known, such as a glass plate, plastic film, paper, a ceramic, or a metal, according to the purpose of using the paint film which consists of the photoresist constituent of this invention.

[0033] The paint film of the photoresist constituent of this invention may be used by changing the hardening conditions by a presentation or its radiation exposure as the light reflex prevention film (the so-called AR film), the Mitsutaka transparency film, or a hologram recording layer.

[0034] This invention offers the optical interference film which contains the paint film which consists of the photoresist constituent of this invention as the 2nd mode and which carries out interference coloring or interference areflaxia.

[0035] When the paint film which consists of the photoresist constituent of this invention is stiffened by radiation exposure and formed on the substrate which has light reflex nature like a glass plate or a film, usually near a paint film front face The siloxane compound or vinyl system resin (b) which has at least two or more alkoxy groups linking directly to Si atom mainly according to an operation of the acid generated from a photo-oxide generating agent (d) And inside the paint film, when the compound (a) which mainly has an ethylene nature partial saturation double bond according to an operation of the free radical generated from an optical radical generating agent (c) and in which addition polymerization is possible carries out a polymerization, respectively, in order to harden, a paint film came to have separated into two-layer. For explanation, a cross section is shown in drawing 1 . For example, phase separation of the hardened paint film 2 is carried out to the parenchyma top two-layer of the hardening layer (upper layer 21) of a component (b), and the hardening layer (lower layer 22) of a component (a) (drawing 1 $R > 1$). When different [mutually] and incidence of the beam of light 100 is carried out from this paint film front face, the refractive indexes n_1 and n_2 of the upper layer 21 and a lower layer 22, and the refractive index n_3 of a substrate a beam of light 100 In three places, the front face (**) of the upper layer 21, the interface (**) of the upper layer 21 and a lower layer 22, and substrate 1 front face (**), it reflects, respectively, and may interfere mutually. Here, in order for the reflected light 101 from [above-mentioned] three places to have equal reinforcement by interference mutually, there must be the refractive index n_0 of air, the refractive index n_1 of the upper layer 21, the refractive index n_2 of a lower layer 22, and the refractive index n_3 of a substrate 1 in relation like a bottom type (1) first. [Equation 1] $n_0 = (n_1)^2 \text{ and } n_3 / (n_2)^2 (1)$

[0036] Furthermore, the sum total reinforcement of the reflected light 101 from the substrate 1 through a paint film 2 If each optical path difference of the reflected light (**) from the paint film surface 21, and the reflected light (**) from the interface of the upper layer 21 and a lower layer 22 and the reflected light (**) from a substrate 1 is $1/2$ wave of integral multiple The reflected light reinforcement from the substrate 1 through a paint film 2 can weaken to the minimum, or if the optical path difference of said reflected light 101 is the integral multiple of wavelength mutually, the wave fronts of each light overlap and it can become max. It depends for interference of said light on the ratio of the optical thickness (D) of a paint film 2 and the wavelength (λ) of incident light 100 which were hardened. A formula since optical-thickness D of a paint film is expressed here using physical thickness [of a paint film] d, and the refractive index n of a paint film (2): It is [Equation 2]. $D = d \cdot n = \lambda / 4$ (2)

If thickness [of a paint film] d and a refractive index n are set up, respectively so that it may come out and define, the reflected light reinforcement from the substrate 1 through a paint film can serve as the minimum.

[0037] That is, the hardening paint film of the constituent of this invention which is carrying out phase separation may be operated as an antireflection film by adjusting the thickness d1 and d2 of the upper layer 21 which the component (b) mainly hardened, and the lower layer 22 which the component (a) mainly hardened according to said formula (1) and (2), respectively. Such a paint film exfoliates from said substrate, is a simple substance and may be used also as a Mitsutaka permeability film. Furthermore, the above-mentioned paint film may function also as coating for light reflex prevention.

[0038] On the contrary, in a formula (II), if optical thickness D serves as an integral multiple of wavelength, since the reinforcement of the reflected light will be strengthened by overlapping interference, a paint film may function as interference coloring film.

[0039] Namely, the upper layer contains the condensate of said component (b), and the lower layer contains the polymer of said component (a). Said paint film by supplying on a substrate as a cascade screen which consists of two-layer [in which each reflected light from said substrate interferes mutually from the interface formed of the difference of said two-layer refractive index from the upper front face /from which a refractive index differs /the upper layer and two-layer / lower layer] It may function also as optical interference film which carries out interference coloring or interference areflaxia.

[0040] When the paint film which is made to harden the photoresist constituent of this invention by optical exposure, and is formed on a substrate as the 3rd mode has not carried out phase separation of this invention, namely, as shown in drawing 2 When said paint film 2 has accomplished gradation and a clear boundary does not exist in a paint film 2 And the polymer of said component (a) mainly carries out localization to the part contiguous to a substrate 1. the part distant from the substrate 1 — mainly — the condensate of said component (b) — By making almost equal the refractive index of the part which a refractive index changes gradually toward the part which adjoins a substrate 1 from the part which is distant from a substrate 1 with it, and adjoins the refractive index of a substrate 1, and a substrate 1 By losing the light reflex (**) from the interface formed from the part contiguous to a substrate 1, and a substrate 1, it can be used as Mitsutaka transparency film.

[0041] Furthermore, the function as a volume mold hologram recording layer can be offered by weakening each other to the paint film of the photoresist constituent of this invention with the field whose reflected light reinforcement suits in slight strength, and making both of a field intermingled by interference in it.

[0042] For example, by the 1 flux-of-light exposing method as shown in drawing 3 , when performing reflective mold holographic exposure, incidence of the light 13 from the light source 11 is first carried out from paint film 2 front face through a mirror 12, 12', and objective lens 15 grade. The reflected light which carried out total reflection carries out incidence of the light which passed the paint film 2 and the substrate 1 from substrate 1 rear face again by total reflection mirror 12" arranged back [the]. Under the present circumstances, interference arises between incident light and the reflected light, and the light which has the interference fringe which consists of a part with optical weak reinforcement (umbra) and the strengthened part (bright section) is formed (drawing 4 (A)). Here, if what is exposed in the wavelength region of the interference fringe of the above-mentioned light is used as an optical radical generating agent (c) and what is not exposed as a photo-oxide generating agent (d) in said wavelength region is used, in a bright section, a

component (a) will harden according to an operation of the free radical generated from the optical radical generating agent. Next, the unreacted component in a bright section (b) is discharged by hardening contraction of the hardened component (a). At this time, the concentration gradient of said component (a) arises between an umbra and a bright section, and a component (a) moves to a bright section from an umbra by spreading diffusion. The polymerization of the component (a) which moved is carried out like ****, and a layer with the high component (a) concentration hardened to the bright section is formed by repeating this. In an umbra, since optical reinforcement is weak, neither comes to carry out the polymerization of the little component (a) which cannot generate a free radical or an acid, therefore remains, and the component (b) which remains.

[0043] After exposure, a xenon lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, By exposing completely according to the light source which generates the light of the wavelength region which photo-oxide generating agents (d), such as a halogen lamp, expose, or giving a volume mold hologram recording layer to heat-treatment by use of a heat source or an infrared generator In a non-hardened umbra, while a component (b) carries out a polymerization according to an operation of the acid generated from the photo-oxide generating agent (d), an extant little component (a) is hardened according to an operation of the free radical generated from the optical radical generating agent (c) which remains. In this way, within a paint film, a refractive-index modulation arises between field α (refractive index = n_x) which mainly consists of a component (a), and field β (refractive index = n_y) which mainly consists of a component (b), and a hologram is recorded (drawing 4 (B)).

[0044] The range of the thickness of the paint film of the photoresist constituent of this invention may be 0.05–100 micrometers, and it may usually change depending on said application (use as an antireflection film, a high permeability film, or a hologram recording layer). For example, when using it as light reflex prevention film, using it as 0.05–2.00-micrometer range; Mitsutaka transparency film and using it as 0.05–100-micrometer range; or a hologram recording layer, you may be the range of 1–100 micrometers.

[0045] On said paint film, the enveloping layer chosen from the transparence cover sheet which can exfoliate, the small low-like matter of oxygen permeability, water solubility or an alkali fusibility polymer, etc. according to a well-known technique for the surface protection may be prepared. Although such an enveloping layer may be formed after stiffening said paint film, or after making it dry, it is required that the optical description of said paint film and an operation should not be checked. As for the thickness of said enveloping layer, it is desirable that it is the range of 1–100 micrometers.

[0046] The light source used in order to harden the photoresist constituent of this invention It will not be limited especially if light is emitted in the light of the wavelength which said constituent may expose, i.e., the wavelength from ultraviolet rays to infrared radiation. For example, laser, such as excimer lasers, such as an argon laser, a helium cadmium laser, He-Ne laser, and krypton laser, and semiconductor laser Or the general-purpose light source which generates the wavelength of light regions, such as an ultrahigh pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a halogen lamp, a xenon lamp, and a tungsten lamp, or an ultraviolet-rays field is mentioned.

[0047] The photoresist constituent of this invention can be used suitable for the application of a radiation-curing mold coating, an optical film, or a hologram record ingredient.

[0048]

[Example] After mixing and agitating with the loadings which displayed the presentation shown in example 1 table 1, the photoresist constituent was prepared by filtering. This photoresist constituent was applied by 20 micrometers of thickness using bar coating-machine #20 on contrast ratio measurement paper (the thing according to JIS K 5400; **** machine incorporated company make), and the test panel was created.

[0049]

[Table 1]

(重量部)

組成	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
成分(a)						
リポキシVR-77 ¹⁾	750	750	750	750	—	750
A-TMM-3L ²⁾	2250	2250	2250	2250	—	2250
N-ビニルホルムアミド ³⁾	500	500	500	500	—	500
MEGAFAC F-177 ⁴⁾	30	30	30	30	30	30
成分(b)						
MS-51 ⁵⁾	3000	3000	3000	—	3000	—
成分(c)						
RHODORSIL PHOTOINITIATOR2074 ⁶⁾	366	366	366	366	366	366
イルガキュア-819 ⁷⁾	12	—	—	12	12	—
成分(e)						
エリスロシン	—	21	21	—	—	21
成分(f)						
TINUBIN350 ⁸⁾	—	—	120	—	—	120

[0050] Front Naka, 1 RIPOKISHI VR-77; the Showa High Polymer Co., Ltd. make, bisphenol A mold epoxy acrylate, weight per epoxy equivalent 180;

2): A-TMM-3L; new Nakamura chemistry incorporated company make, tetramethylolmethane triacrylate;

3): N-vinyl formamide;

4): MEGAFAC F-177; the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, fluorine system non-ion mold surfactant;

5): MS-51; the Mitsubishi Chemical, Inc. make, the poly methoxy polysiloxane (number average molecular weight 557);

6): RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074; the Rhone-Poulenc S.A. make, toluyl cumyl iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate;

7): Product [made from IRUGAKYUA 819; tiba SUPESCHARUTI KEMIKARUZU, Inc.], and screw (2, 4, 6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide; and 8): TINUBIN350; the ultraviolet ray absorbent made from tiba SUPESCHARUTI KEMIKARUZU, Inc., 2 -(2'-hydroxy-3', 5'-G (tert-butyl))-Expressing [and] benzotriazol; each component expresses following semantics.

(Component a): The compound which has an ethylene nature partial-saturation double bond and in which addition polymerization is possible, the siloxane compound which has at least two or more alkoxy groups linking directly to a (Component b) Si atom or vinyl system resin, a (Component c) light radical generating agent, a (Component d) photo-oxide generating agent, (Component e) sensitizing dye, and a component (f): Ultraviolet ray absorbent.

[0051] The optical exposure was carried out [under the evaluation trial oxygen existence ambient atmosphere] for 3 seconds using UV light source metal halide lamp MB500N (the Japan Storage Battery Co., Ltd. make, 80 W/cm type) from the distance of 10cm on said test panel. The hard-facing nature of said constituent paint film was examined after the optical exposure by two kinds of approaches, a finger touch trial and a xylene rubbing trial.

1) The result touched with the paint film on the test panel after a finger touch trial light exposure with the finger was evaluated in the light of the following valuation bases. A result is shown in Table 2.

Valuation basis;

O : the paint film front face was hardened completely and did not produce the bleeding of the unreacted monomer from the interior, either.

** : Although the paint film front face is hardened completely, the bleeding of an unreacted

monomer occurs from the interior by finger touch.

x: A paint film front face has not been hardened.

II) Rubbing of the paint film front-face top of a test panel was carried out after the xylene rubbing trial light exposure using the cloth made from flannel in which the xylene was included, and the count of rubbing until a test paper front face is exposed was counted. A result is shown in Table 2.

[0052] Except having used the presentation and loadings which are shown in one to examples 2 and 3 and example of comparison 3 table 1, each photoresist constituent was prepared like the example 1, and the finger touch trial and the xylene rubbing test evaluation trial were performed about the test panel produced using them. However, in examples 2 and 3 and the example 3 of a comparison, the optical exposure was carried out for 5 minutes from 10cm from the paint film front face of a test panel under the oxygen existence ambient atmosphere, using a halogen lamp (the product made from BEAMAX, 100V/200W type) as the light source. The optical reinforcement of the light source was 10 mW/cm² in 700nm light.

[0053]

[Table 2]

評価試験	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
指触試験	○	○	○	△	—*	×
キシレンラビング試験 (ラビング回数)	≥50	≥50	40	10	—*	2

* : since the crack had occurred in the paint film, it did not examine.

The result of the above-mentioned table 2 shows that the examples 1-3 which are the photoresist constituents of this invention can all form the paint film which gives good hard facing nature by the exposure of the light UV or near 700nm.

[0054] The photoresist constituent was prepared like the example 1 except having used the presentation and loadings which are shown in example 4 table 3. After using the applicator and applying said photoresist constituent about 1mL gap on 75-micrometer one side of a PET film (lumiler T type; Toray Industries, Inc. make), the sample film was produced by making it dry for 5 minutes in 90 degrees C. The optical exposure was carried out by light exposure 2 J/cm² at the paint film forming face of the obtained sample film using the high pressure mercury vapor lamp (Japan Storage Battery Co., Ltd. make) under the oxygen existence ambient atmosphere. The permeability in 550nm about the sample film after an optical exposure was measured by spectrophotometer MCPD-3000 (Otsuka electronic incorporated company make). Incidence of the beam of light for measurement was carried out at 0 times to the paint film side on said sample film. Moreover, the permeability of the PET film which does not form the paint film was similarly measured as a contrast sample. A measurement result is shown in Table 3.

[0055] Except having prepared the photoresist constituent according to the presentation and loadings which are shown in the example 4 of a comparison, and five tables 3, like the above-mentioned example 4, the sample film was produced and the permeability was measured. A result is shown in Table 3.

[0056]

[Table 3]

(重量部)

	対照試料	実施例4	比較例4	比較例5
光硬化性組成物				
成分(a)				
R712 ¹⁾	—	100	100	—
成分(b)				
MS-51 ²⁾	—	100	—	100
成分(c)				
ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート	—	5	5	5
メタノール	—	50	50	50
メチルメタクリレート	—	50	50	50
評価結果				
550nmでの透過率(%)	87.1	89.2	—	—*

* : since the crack had occurred in the paint film, it did not examine.

Sign in the above-mentioned table 3 1 R712 express the Nippon Kayaku Co., Ltd. make and screw (4-acryloxy diethoxyphenyl) methane. Moreover, sign in Table 3 Each of 2 MS-51 (Mitsubishi Chemical, Inc. make) and a component (a), (b), (c), and (d) expresses the same semantics as what was used in said example 1.

[0057] As for the photoresist constituent of this invention, the result of Table 3 shows giving a good hardening paint film and offering high permeability further compared with the contrast sample which does not form the paint film.

[0058] Example 5 [Table 4]

A group ** Loadings (weight section) component (a); R712(Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 1 300 components (b); MS-51(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 2 500 components (c); 3, 9-diethyl-3'-carboxymethyl -2, 2'-5 Thia-carbocyanine, iodine salt Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate 50 giant-molecule binder; Methyl methacrylate /ethyl acrylate copolymer 200 (copolymerization ratio = 20/80)

Solvent; n-butanol 1000 Methyl isobutyl ketone 1000 [0059] The inside of the above-mentioned table, sign Each of one R712 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) and 2MS-51 (Mitsubishi Chemical, Inc. make) expresses the same semantics as examples 1 and 4.

[0060] After mixing and agitating with the loadings which displayed the above-mentioned presentation, the photoresist constituent was prepared by filtering. Applied the photoresist constituent to the 16cmx16cm glass substrate using the applicator, it was made to dry for 5 minutes at 90 degrees C, and the paint film was formed. Furthermore, on it, the PET film (a lumiler T type, Toray Industries, Inc. make) with a thickness of 75 micrometers was laminated, and subsequently to a 3cmx4cm dimension it cut, and considered as the test panel.

[0061] Reflective mold holographic exposure was performed to the obtained test panel by the 1 flux-of-light exposing method. Here, the outline of the reflective mold holographic exposing method by the 1 flux-of-light exposing method is explained with reference to drawing 3. First, the future laser light 13 is condensed to an objective lens 15 through a total reflection mirror 12 and 12', using Ar ion laser 11 (luminescence wavelength = 514nm) as the light source. The light which condensed is exposed from PET film 3 front face of said test panel 10 through a lens 14. Total reflection of the light which passed the PET film 3, the paint film 2, and the glass substrate 1 is carried out by total reflection mirror 12" arranged back [the], and it carries out incidence from the glass substrate 1 side of a test panel 10 again. Under the present circumstances, the light which has an interference fringe by interference with the laser light which carried out incidence from the PET film 3 side, and the laser light which carried out re-incidence from the glass substrate 1 side is formed. A desired hologram is recorded by hardening a paint film 2 corresponding to this interference fringe.

[0062] In the holographic exposure in this example, the laser luminous intensity which emits light

from an Ar ion laser was set as 2.0 mW/cm², and the light was exposed for 30 seconds to the test panel. A high pressure mercury vapor lamp (the Japan Storage Battery Co., Ltd. make, floor line-1001-2) is used for the sample plate after an exposure, and it is light exposure. Hologram record was completed by carrying out a postexposure and hardening completely by 8 J/cm². next, Otsuka electronic incorporated company make — the transparency spectrum of a test panel was measured using spectrophotometer MCPD-3000, and diffraction efficiency was computed from it. Measurement of a transparency spectrum was performed [of the field] to the PET film and hologram recording surface of a test panel by irradiating a measuring beam from the normal. Consequently, the diffraction efficiency of the hologram in said test panel was about 80%

[0063] In this example, a paint film mainly according to an operation of the free radical generated from the optical radical generating agent contained as a component (c) by the exposure part equivalent to the bright section (namely, part with strong optical reinforcement) of the interference light at the time of hologram exposure By the exposure part which a component (a) produces a radical polymerization and is equivalent to an umbra (part with optical weak reinforcement), mainly according to an operation of the acid generated from the photo-oxide generating agent contained as a component (c) Hydrolysis of a component (b) arises, a silanol group occurs, and it is thought that it can harden by the condensation of a silanol group after that. Consequently, between ** and the umbra equivalent part of a paint film, the refractive-index difference by difference of the major component which can be hardened arises, and it is thought that hologram record is discovered.

[0064]

[Effect of the Invention] Since hard facing nature is not checked by oxygen and the photoresist constituent of this invention is characterized by quick inner drying property, the bleeding of the unreacted component from the interior to a front face does not generate it after an optical exposure. Therefore, thin film formation is possible under an oxygen existence ambient atmosphere by using the photoresist constituent of this invention. The paint film obtained from the photoresist constituent of this invention may discover the outstanding optical property.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the paint film of the photoresist constituent of hardened this invention which carried out phase separation, it is a typical sectional view showing signs that the beam of light which carried out incidence reflects.

[Drawing 2] In the paint film which the photoresist constituent of this invention which has not carried out phase separation hardened, it is a typical sectional view showing signs that the beam of light which carried out incidence reflects.

[Drawing 3] It is the typical sectional view of the reflective mold holographic exposing method by the 1 flux-of-light exposing method.

[Drawing 4] The typical sectional view of the graph showing the reinforcement of the interference light for carrying out hologram exposure of the paint film of the photoresist constituent of this invention and the hologram recording layer exposed using the interference light is expressed.

[Description of Notations]

1 — glass substrate, and 2 and 2 — the paint film of — photoresist constituent, a 3 — PET film, 10 — test panel, 11 — Ar ion laser, '12, 12', and 12 — total reflection mirror, 13 — laser light, 14 — lens, 15 — objective lens, and '21, 21' — paint film upper layer, and '22, 22' — paint film lower layer and 100 — incident light, the 101 — reflected light, and the 102 — transmitted light.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-275859

(P2000-275859A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)	
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075	5 1 1	2 H 0 2 5
C 0 8 L 83/06		C 0 8 L 83/06		2 H 0 4 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C	2 K 0 0 8
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 5/28		2 K 0 0 9
5/28		G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平11-86052

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999.3.29)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 寺西 卓

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72) 発明者 瀬田 努

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 酸素による塗膜表面の硬化阻害を防止できかつ塗膜内部の硬化性に優れた光硬化性組成物、および前記光硬化性組成物の塗膜を含む光学部品の提供。

【解決手段】 (a) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b) Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c) 光ラジカル発生剤および(d) 光酸発生剤を含有する光硬化性組成物。

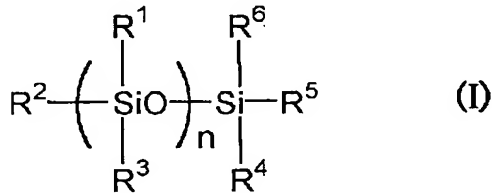
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b) Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c) 光ラジカル発生剤および

(d) 光酸発生剤を含有する光硬化性組成物。
【請求項2】 前記成分(b)において、Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物が、式(1)：

【化1】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一または異なっていてよく、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶より任意に選ばれる少なくとも2つが炭素数1～100のアルコキシ基であり、およびそれら以外が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびケイ素原子を有するまたは有しない炭素数1～100の有機基であって、該有機基中の一部または全部の水素原子がフッ素原子または塩素原子および塩素原子で置換されていてもよく；およびnは、0～100までの整数を表す。)で表されるものである、請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項3】 前記(c)光ラジカル発生剤および光酸発生剤(d)の少なくとも一方がジアリールヨードニウム塩である請求項1または2記載の光硬化性組成物。

【請求項4】 さらに(e)増感色素および/または(f)紫外線吸収剤も含む請求項1～3のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物を用いて形成される光学部品。

【請求項6】 光反射防止用コーティングである請求項5記載の光学部品。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物を光照射により硬化させて基板上に形成される、屈折率の異なる上層および下層の2層から成る積層膜としての光干渉膜において、該上層が前記成分(b)の縮合物を含有しおよび該下層が前記成分(a)の重合体を含有し、該上層表面からの、前記2層の屈折率の相違によって形成される界面からのおよび前記基板からの反射光が互いに干渉することにより、干渉発色または干渉無反射する光干渉膜である請求項5記載の光学部品。

【請求項8】 請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物を光照射により硬化させて基板上に形成される光高透過膜において、前記基板から離れた部位には主に前記成分(b)の縮合物がおよび前記基板と隣接する部位には主に前記成分(a)の重合体が局在し、それによ

2

って前記基板から離れた部位から基板と隣接する部位に向かって屈折率が徐々に変化し、および基板の屈折率と基板と隣接する部位の屈折率とをほぼ等しくすることにより、該基板と隣接する部位と前記基板とから形成される界面からの光反射を無くした光高透過膜である請求項5記載の光学部品。

【請求項9】 透明基板上に請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物を用いて形成されたホログラム記録層を少なくとも1層含む体積型ホログラム。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、得られる塗膜に高い表面硬化性および優れた光学特性を付与し得る光硬化性組成物およびそれを用いた光干渉膜、光高透過膜またはホログラム等の光学物品に関する。

【0002】

【従来の技術】可視光または近赤外光等の放射線露光により光反応を起して硬化する光硬化性組成物は、熱硬化性組成物に比べて、硬化設備の省スペース化や省エネルギー化が図れることから経済性に優れている。また、前記光硬化性組成物は、近年の環境保全および安全衛生の基準にも適合し得ることから、その利用分野が拡大してきており、例えば、レーザー走査記録による製版材料として、あるいはプリント回路形成用、更にはホログラム記録用の感光材料としての利用が期待されている。

【0003】光硬化性組成物の例として、紫外線硬化型

塗料組成物は、従来、①アクリル基含有モノマーまたはオリゴマーと光ラジカル発生剤を含有する系、および②エポキシ基含有モノマーまたはオリゴマーと光酸発生剤を含有する系が知られている。①は、硬化速度が速く、原料のコストが安価で選択の自由度が大きいことを特徴とするが、その反面、フリーラジカルによるアクリル基の付加重合を硬化手段として使用するため、雰囲気中の酸素によって重合阻害が生じ、結果として、塗膜表面の硬化性が低下するという欠点を有する。そのため、このような従来既知の光硬化性組成物を用いて薄膜を形成する場合には、窒素雰囲気下で重合・硬化させる必要があり、作業性に問題があった。また、②は、紫外線照射により酸発生剤から発生された酸を用いて主剤であるエポキシ基含有化合物の開環重合を起して重合・硬化することや、原料コストが高いこと等の問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記のような従来既知の光硬化性組成物に関する問題点を克服することであり、酸素による塗膜表面の硬化阻害を回避すると同時に、塗膜内部の硬化性も高めた光硬化性組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)エチレ

50

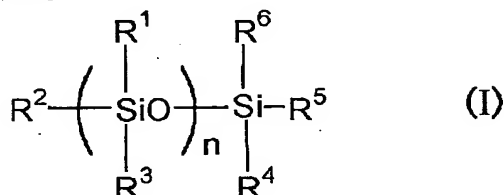
ン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、

(b) Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、

(c) 光ラジカル発生剤、および(d) 光酸発生剤を含有する光硬化性組成物を提供する。本発明において、前記成分(b)中、Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物は、下式

(I) :

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一または異なっていてよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 より任意に選ばれる少なくとも2つが炭素数1~100のアルコキシ基であり、およびそれら以外が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびケイ素原子を有するまたは有しない炭素数1~100の有機基であって、該有機基中の一部または全部の水素原子がフッ素原子またはフッ素原子および塩素原子で置換されていてもよく；およびnは、0~100までの整数を表す。)で表されるものである。本発明の好ましい態様において、前記成分(c)および(d)の少なくとも一方は、ジアリールヨードニウム塩である。本発明は、さらに(e)増感色素および/または(f)紫外線吸収剤も含み得る。

【0006】本発明は、前記光硬化性組成物を用いて形成される光学部品も提供する。光学部品には、反射防止用コーティングおよび光高透過膜も包含する。また、本発明は、透明基板上に前記光硬化性組成物を用いて形成されたホログラム記録層を少なくとも1層含む体積型ホログラムも提供する。

【0007】

【作用】本発明の光硬化性組成物は、以下の光反応により硬化すると考えられる。本発明の光硬化性組成物に光が照射されると、組成物中に含まれる光ラジカル発生剤(c)からフリーラジカルが、または光酸発生剤(d)から酸がそれぞれ発生する。前記成分(c)から発生したフリーラジカルは、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)を付加重合する。あるいは、前記成分(d)から発生した酸は、成分(b)中のSi 原子に直結したアルコキシ基が、加水分解を起し、シラノール基(---Si---OH)を生成し、その後、このシラノール基が脱水縮合して、ポリシロキサン構造(---Si---O---Si---)が形成され硬化する。

【0008】本発明の光硬化性組成物を用いた塗膜において、酸素による塗膜硬化の障害が生じず、表面および内部が完全に硬化する。例えば、酸素による硬化障害が

生じ得る塗膜表面では、前者の酸による ---Si---O---C--- 結合の加水分解を介する硬化が優先的に起こる。塗膜内部では、フリーラジカルによるラジカル付加重合により、前記成分(a)が付加重合して硬化される。すなわち、本発明の光硬化性組成物を用いると、酸素存在雰囲気下においても優れた表面硬化性を発現し、内部から表面への未反応成分のブリードが発生することなく、良好な光学特性を有する薄膜を形成できる。

【0009】

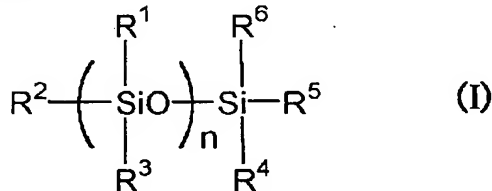
10 【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の第1態様である光硬化性組成物は、(a)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b) Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c) 光ラジカル発生剤、(d) 光酸発生剤、および必要に応じて、(e) 増感色素、および/または(f) 紫外線吸収剤を含有する。

【0010】本発明の光硬化性組成物に好適に使用されるエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)は、光照射により前記成分(c)から発生するフリーラジカル的作用によって付加重合を開始し、硬化する。そのような化合物(a)の例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物と上記不飽和カルボン酸とのエステル；トリメチロールプロパングリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エビクロロヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとの反応物、フタル酸のジグリシジルエステル等のエポキシドと上記不飽和カルボン酸との付加反応物；ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)等の多官能イソシアネート化合物と2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと上記ポリヒドロキシ化合物とから合成されるポリウレタンアクリレート類およびポリウレタンメタクリレート類；アクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等のアクリルアミド類およびメタクリルアミド類；ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル等のビニルエーテル類；およびN-ビニルホルムアミド等のN-ビニル化合物が挙

げられる。本発明では、上記成分(a)として最も好ましくは、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類を使用する。

【0011】本発明で使用される成分(b)の一つである、Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物は、一般に、式(I)：

【化3】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一または異なっていてよく、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶より任意に選ばれる少なくとも2つが炭素数1~100のアルコキシ基であり、およびそれら以外が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびケイ素原子を有するまたは有しない炭素数1~100の有機基であって、該有機基中の一部または全部の水素原子がフッ素原子または塩素原子および塩素原子で置換されていてもよく；およびnは、0~100までの整数を表す。)で表されるものであり、本発明の光硬化性組成物中に含有される後述の成分(d)から光照射により発生する酸の作用により、加水分解し、その後、脱水縮合する少なくとも2つ以上の-Si-O-C結合を有するシロキサン化合物であれば特に限定されない。

【0012】上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶から任意に選ばれる少なくとも2つは、Si原子と関連してSi-O-C結合を有する炭素数1~100のアルコキシ基であり、そのような基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシ等のような炭素数1~100までの直鎖または分岐アルコキシ基；および/または前記アルコキシ基とメトキシメタノール、メトキシエタノール、エトキシメタノール、エトキシエタノール、イソプロポキシエタノール、ブトキシメタノール、ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、N-ジメチルアミノエタノール、ベンジルアルコール、フェノール、2-クロロエタノール、3-クロロプロパノール、トリメトキシシリルエタノール、2,3-ペンタフルオロプロパノール等の炭素数1~100の各種アルコールとのアルコール交換反応によって合成される各種のアルコキシ基等が挙げられる。

【0013】また、上記式中の上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶のうち、前記Si-O-C結合を有するもの以外の基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、シ

クロヘキシル、オクタデシル、ビニル、アリル、スチリル、ベンジル等のような、炭素数1~100までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基；グリシドキシエチル、グリシドキシプロピル、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル等のような炭素数1~30までのエポキシアルキル基；フェニル、トルイル、ナフチル等のような炭素数6~100までのアリール基；アセチル、ベンゾイル等のような炭素数2~30までのアシル基；アミノエチル、N,N-ジメチルアミノエチル、N,N-ジエチルアミノプロピル等のような炭素数2~100までのアミノアルキル基；メルカプトメチル、メルカプトエチル等のような炭素数1~100までのメルカプトアルキル基；炭素数1~100までのハロアルキル基(ただし、含有されるハロゲンは、フッ素または塩素であって、具体的にはトリフルオロプロピル、ペンタフルオロプロピル、2-クロロエチル、トリフルオロアセチル、トリフルオロアセトキシプロピル等が挙げられる。)；またはトリメチルシリル、ジメチルアリルシリル、メチルアリルフェニル、ジアリルメチルシリル、トリアリルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニル等のような炭素数1~100までのモノ-、ジ-またはトリ-アルキルシリル基、モノ-、ジ-またはトリ-アルケニルシリル基または炭素数1~100までのモノ-、ジ-またはトリ-アリールシリル基から成る群より選ばれてよい。

【0014】上式(I)中、0~100までの整数であり得る。nが100を超えると、得られる塗膜表面の硬化性が低くなるため、好ましくない。

【0015】本発明において、前記成分(b)として好ましく使用される前記シロキサン化合物の例としては、nが0の場合、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン化合物；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジメキシメチルクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジエトキシジビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチ

ルシラン、ジメトキシメチル-3-ビベラジノプロピルシラン、ジブトキシジメチルシラン等のジアルコキシシラン化合物等が挙げられる。中でも、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシランまたはジメチルジエトキシシランが好ましい。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。あるいは、 n が1以上100以下の場合、前記成分(b)として好適なシロキサン化合物の例としては、ドデカメトキシシロキサン、ドデカエトキシシロキサン、ジ-(γ -グリシドキシプロピル)ドデカメトキシシロキサン、テトラ-(γ -グリシドキシプロピル)ビス(トリメトキシシリルエチル)ドデカメチルシロキサン、ビス(トリメトキシシリルエチル)ヘキサメチルテトラメトキシシロキサン、ジ(トリフルオロアセチル)ヘキサ(ペンタフルオロプロピル)テトラメトキシシロキサン等が挙げられる。

【0016】本発明で使用される成分(b)のうち、上式(1)中、 n が1以上100以下のシロキサン化合物は、鎖状構造を有していても、あるいはネットワーク状構造を有していてもよく、いずれの構造を有するかは、分子中のSi原子の結合状態によって区別される。ネットワーク状構造を有するシロキサン化合物は、隣接するシロキシ基(すなわち-O-Si)の酸素原子と結合している数(結合数)が3または4であるSi原子を含むものであり、あるいは鎖状のシロキサン化合物は、Si原子の、隣接するSi原子との結合数は2である。通常Si原子の原子価は4であるので、前記シロキサン化合物中に存在するSi原子の中で結合数が3以下のものは、Si原子以外に、アルコキシ基、炭化水素基または水素原子と結合している。このような炭化水素基としては、炭素数1~10のハロゲンで置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数6~14の芳香族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基およびノナフルオロヘキシル基等の鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のもの等が挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、ビフェニル基およびアントラシル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1~8のものが挙げられる。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、オクチルオキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等が挙げられる。前記成分(b)として使用される鎖状ポリシランの場合、Si原子以外に結合している基としては、合成容易性の観点から、メチル基およびフェニル基が特に好ましい。

【0017】本発明において前記成分(b)として好適に使用される市販のシロキサン化合物の例としては、三菱化学社製MS-51(ポリメトキシポリシロキサン)等が挙げられる。

【0018】あるいは、前記成分(b)として使用されるSi原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するビニル系樹脂は、Si原子に直結したアルコキシ基を有するモノマーと、そのモノマーと共重合可能なモノマーとを共重合することにより調製できる。Si原子に直結したアルコキシ基を有するモノマーの具体例としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、デセニルトリメトキシシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0019】また、上記モノマーと共重合可能なモノマーとしては、通常のラジカル重合に使用されるモノマーであってよく、例えば、不飽和芳香族化合物(例えば、スチレン)、不飽和酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸)、不飽和酸のアルキルエステル(例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート)、不飽和アミド(例えば、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド)等が挙げられる。本発明では、前記成分(b)としてのビニル系樹脂を調製するために、これら1種または2種以上を使用してよい。

【0020】成分(b)として好適なビニル系樹脂は、上記2種のモノマーを、重合開始剤[例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、 t -ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ- t -ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物]をモノマー全量に対して0.1~10重量%用い、溶剤(例えば、イソプロパノール、ブチルセロソルブ、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、メチルエチルケトン等)中において共重合することにより調製できる。共重合条件の一つである重合温度は、特に、前者のモノマー中のSi原子に直結したアルコキシ基が共重合時に反応するのを抑制するために、レドックス系の開始剤(上記の無機過酸化物や有機過酸化物に、例えば、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用した開始剤)を用いて40~60℃程度の低温で共重合するのが好ましい。

【0021】本発明で好ましく使用される光ラジカル発

生剤(c)は、光照射により直接、あるいは光硬化性組成物中に増感色素(e)が含まれる場合には、増感色素(e)が吸収した可視光または近赤外光エネルギーをエネルギーあるいは電子移動することによって、前記成分(a)を重合反応に付するのに必要なフリーラジカルを生成するものであれば特に限定されない。

【0022】本発明の光硬化性組成物に好適に含有される光ラジカル発生剤(c)の例としては、2,2'-ビス(0-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾールや2,2'-ビス(0-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(2,3-ジメトキシフェニル)-1,1'-ビイミダゾール等のビスイミダゾール化合物；2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジンおよび2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等の2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物；ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4,4'-ジ-*tert*-ブチルジフェニルヨードニウム、4-メチル-4'-イソプロピルジフェニルヨードニウム、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム等と、クロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフルオロメチルスルホネートとを組み合わせたジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールジアゾニウム塩、トリアリールセレンニウム塩やトリアリールホスホニウム塩等のオニウム塩化合物；チタノセンおよびフェロセン等の金属アレーン錯体；ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のベンゾインエーテル化合物；ベンジラルキルケタール等のケタール化合物；2,2'-ジアルコキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*tert*-ブチルトリクロロアセトフェノン、*p*-*tert*-ブチルシクロアセトフェノン等のアセトフェノン化合物；ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ジベンゾスベロン等のベンゾフェノン化合物；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントンおよび2,4-ジアルキルチオキサントン等のチオキサントン化合物；アントラキノン化合物；3,3',4,4'-テトラ(*tert*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の過酸化物；*N*-フェニルグリシン、*N*-(*p*-クロロフェニル)グリシン、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-フェニ

ルグリシン、*N*-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピル)-*N*-フェニルグリシン等の*N*-アリールグリシン化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルアシルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルアシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。本発明において、上記成分(c)は、任意に2種以上を組み合わせ使用してよい。

【0023】本発明の組成物において、(d)光酸発生剤は、光照射により、直接または必要に応じて添加される増感色素(e)の作用を介して、酸を発生する。本発明において好適に使用される光酸発生剤の例としては、S. Peter Pappasら著「UV Curing: Science and Technology」；B. Klingertら著「Comments Inorg. Chem.」(109~138頁、No.3, Vol.7, 1998年)；および角岡正弘ら著「新UV-EB硬化技術と応用展開—新しい光触媒—」(第1刷(版)、ラドテック研究会発行、69~86頁、1997年)等の既知の刊行物に記載されているものが包含されるが、これらに限定されるものではない。あるいは、本発明の成分(d)としては、上記成分(c)について記載した2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物、オニウム塩化合物または金属アレーン錯体から選ばれるものも使用できる。本発明において、上記成分(d)は、任意に2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0024】本発明の光硬化性組成物は、感度向上を目的として、増感色素(e)を含有してもよい。ここで、増感色素(e)とは、可視光または近赤外光エネルギーを吸収し、そのエネルギーを前記成分(c)または(d)へエネルギー移動または電子移動するものを意味し、例えば、アゾ色素、アントラキノン色素、ナフトキノ色素、ジアリールおよびトリアリールメタン系色素、シアニン色素、メロシアニン色素、フルオラン系色素、スクワリウム系色素、クロコニウム系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、インジゴ系色素、クマリン色素、キナクリドン系色素、キノフタロン系色素、ピロロピロール系色素、ベンゾジフラノン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、キサンテン系色素、スチリル系色素、スピロピラン系色素、スピロオキサジン系色素、フルオレセイン系色素、有機ルテニウム錯体等が挙げられる。また、前記増感色素としては、既知の刊行物：大河原信ら著「機能性色素」(1992年、講談社サイエンティフィック)、松岡賢著「色素の化学と応用」(1994年、大日本図書)および大河原信ら著「色素ハンドブック」(1986年、講談社)等に記載されている色素がいずれも使用できる。

【0025】本発明において、特に、光ラジカル発生剤(c)もしくは光酸発生剤(d)としてオニウム塩を用いる場合、J. P. Fouassierら著「Radiation Curing in

Polymer Science and Technology -Volume II Photoinitiating Systems- Chapter8, Latest Developments in the Chemistry of Onium Salts」(1993年、ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLICATION LTD.)に記載されているベンゾインエーテル系開始剤、 α -ヒドロキシアセトフェノン系開始剤、アシルホスフィンオキサイド系開始剤、チタノセン系開始剤等を増感色素(e)として使用することが有効であることがある。本発明の光硬化性組成物は、増感色素(e)として、対応する波長の光を吸収するように、上記化合物から選ばれる1種または2種以上を任意に組み合わせて含有し得る。

【0026】本発明において、前記光ラジカル発生剤(c)、光酸発生剤(d)および増感色素(e)の配合量は、形成しようとする塗膜の厚さに依存して変化してよい。すなわち、前記成分(c)および(d)の配合量が少ないと、感度が低くなり、あるいは成分(e)の配合量が少ないと、感度の向上が達成されず、組成物が硬化する時間を短縮することができない。逆に、前記成分(c)および(d)の配合量、さらに、含まれる場合には成分(e)の配合量が多すぎると、光硬化性組成物としての貯蔵安定性が低下し、形成される塗膜の強度や耐溶媒溶解性が低下する。

【0027】本発明の光硬化性組成物には、硬化膜の耐候性を向上させるために、更に、従来既知の紫外線吸収剤(f)(例えば、ベンゾフェノン系、紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系、蔞酸アニリド系、ジシアノアクリレート系、トリアジン系等)を含有させることも可能である。本発明の組成物中にこのような紫外線吸収剤(f)を含有する場合、紫外線吸収剤の吸収波長域と異なる波長の光で作用する増感色素(e)も含有させることが好ましい。

【0028】本発明の光硬化性組成物は、組成物全量を100として、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)1~99重量%、好ましくは5~50重量%；Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂(b)1~99重量%、好ましくは5~50重量%；光ラジカル発生剤(c)0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%；および光酸発生剤(d)0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%を含有し得る。

【0029】また、本発明の光硬化性組成物には、必要に応じて、増感色素(e)を、組成物全量を100として0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%；および/または紫外線吸収剤(f)を0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%の量で含有してよい。

【0030】さらに、本発明の光硬化性組成物は、必要に応じて高分子結合剤、熱重合防止剤、可塑剤、着色剤等を併用してよい。高分子結合剤は、相溶性、皮膜形成

性、現像性、接着性等、種々の改善目的を有するものであり、その目的に応じて適宜選択されてよい。

【0031】本発明において、前記組成物は、通常の方法で調製されてよい。例えば、上述の必須成分[(a)~(d)]および任意成分[(e)および/または(f)]をそのまま、もしくは必要に応じて溶媒(例えば、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート等のエステル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒)を配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。

【0032】本発明の光硬化性組成物は、通常的手段(例えば、バーコーター、アプリケーターあるいはスピンナー)を用いて、基板上に塗布され、所望により乾燥された後、放射線硬化されて、所望の塗膜を与える。ここで使用される基板は、本発明の光硬化性組成物から成る塗膜の使用目的に応じて、ガラス板、プラスチックフィルム、紙、セラミックまたは金属等の従来既知の基板から選択され得る。

【0033】本発明の光硬化性組成物の塗膜は、組成やその放射線露光による硬化条件を変えることにより、光反射防止膜(いわゆるARフィルム)、光高透過膜またはホログラム記録層として使用され得る。

【0034】本発明は、第2態様として、本発明の光硬化性組成物から成る塗膜を含む、干渉発色または干渉無反射する光干渉膜を提供する。

【0035】本発明の光硬化性組成物から成る塗膜を、例えば、ガラス板またはフィルムのような光反射性を有する基板上に放射線露光により硬化させて形成すると、普通、塗膜表面付近では、主に、光酸発生剤(d)から発生する酸の作用により、Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂(b)が、および塗膜内部では、主に、光ラジカル発生剤(c)から発生するフリーラジカルの作用によりエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)がそれぞれ重合することにより硬化するため、塗膜が2層に分離したようになる。説明のために、図1に断面模式図を示す。例えば、硬化した塗膜2は、成分(b)の硬化層(上層21)と成分(a)の硬化層(下層22)の実質上2層に相分離しており(図1)、上層21および下層22の屈折率 n_1 および n_2 および基板の屈折率 n_s は互いに相違する場合、この塗膜表面から光線100を入射すると、光線100は、上層21の表面(①)、上層21と下層22との界面(②)および基板1表面(③)の3箇所においてそれぞれ反射し、互いに干渉

10

20

30

40

50

し得る。ここで、上記3箇所からの反射光101が互いに干渉により等しい強度を有するためには、先ず、空気の屈折率 n_0 、上層21の屈折率 n_1 、下層22の屈折率 n_2 および基板1の屈折率 n_3 が、下式(1)のような関係になければならない。

$$【数1】 n_0 = (n_1)^2 \cdot n_3 / (n_2)^2 \quad (1)$$

【0036】さらに、塗膜2を介しての基板1からの反射光101の合計強度は、塗膜表面21からの反射光(①)および上層21と下層22との界面からの反射光(②)と基板1からの反射光(③)との光路差がいずれも1/2波長の整数倍であれば、塗膜2を介しての基板1からの反射光強度が最小限に弱められ、あるいは前記反射光101の光路差が互いに波長の整数倍であれば、各光の波面が重なり合って最大となり得る。前記光の干渉は、硬化した塗膜2の光学的厚さ(D)と入射光100の波長(λ)との比に依存する。ここで、塗膜の光学的厚さDは、塗膜の物理的厚さdおよび塗膜の屈折率nを用いて表されることから、式(2)：

$$【数2】 D = d \cdot n = \lambda / 4 \quad (2)$$

で定義されるように塗膜の厚さdおよび屈折率nをそれぞれ設定すれば、塗膜を介しての基板1からの反射光強度は最小限となり得る。

【0037】すなわち、前記式(1)および(2)に従って、成分(b)が主に硬化した上層21と成分(a)が主に硬化した下層22の厚さ d_1 および d_2 をそれぞれ調節することにより、相分離している本発明の組成物の硬化塗膜を反射防止膜として機能させ得る。このような塗膜は、前記基板から剥離し、単体で、光高透過性フィルムとしても使用され得る。さらに、上記塗膜は、光反射防止用コーティングとしても機能し得る。

【0038】逆に、式(II)において、光学的厚さDが波長の整数倍となると、反射光の強度は、重なり合う干渉によって強められることから、塗膜は、干渉発色膜として機能し得る。

【0039】すなわち、上層が前記成分(b)の縮合物を含有しおよびその下層が前記成分(a)の重合体を含有し、上層表面からの、前記2層の屈折率の相違によって形成される界面からのおよび前記基板からの各反射光が互いに干渉する、屈折率の異なる上層および下層の2層から成る積層膜として前記塗膜を基板上に供給することで、干渉発色または干渉無反射する光干渉膜としても機能し得る。

【0040】本発明は、第3態様として、本発明の光硬化性組成物を光照射により硬化させて基板上に形成される塗膜が相分離していない場合、すなわち、図2に示すように、前記塗膜2がグラデーションを成しており、塗膜2内に明確な境界が存在しない場合には、基板1から離れた部位には主に前記成分(b)の縮合物がおよび基板1と隣接する部位には主に前記成分(a)の重合体が局在し、それによって基板1から離れた部位から基板1と隣

接する部位に向かって屈折率が徐々に変化し、かつ基板1の屈折率と基板1と隣接する部位の屈折率とをほぼ等しくすることによって、基板1と隣接する部位と基板1とから形成される界面からの光反射(③')を無くすことにより、光高透過膜として使用することができる。

【0041】さらに、本発明の光硬化性組成物の塗膜に、干渉によって、反射光強度が強め合う領域と弱め合う領域の両者を混在させることにより、体積型ホログラム記録層としての機能を提供できる。

【0042】例えば、図3に示すような一束露光法により、反射型ホログラフィック露光を行なう場合、先ず、光源11からの光13を、ミラー12および12'および対物レンズ15等を介して塗膜2表面から入射させる。塗膜2および基板1を通過した光は、その背後に配置した全反射ミラー12''で全反射した反射光が、再度、基板1裏面から入射する。この際、入射光と反射光との間で干渉が生じ、光強度の弱い部分(暗部)と強められた部分(明部)から成る干渉縞を有する光が形成される(図4

(A))。ここで、光ラジカル発生剤(c)として、上記光の干渉縞の波長域で感光するものを使用し、光酸発生剤(d)として前記波長域で感光しないものを使用すると、明部では、光ラジカル発生剤から発生したフリーラジカルの作用により、成分(a)のみが硬化する。次に、硬化した成分(a)の硬化収縮により、明部中の未反応成分(b)が排出される。このとき、暗部と明部の間で前記成分(a)の濃度勾配が生じ、成分(a)が拡散移動によって暗部から明部に移動する。移動した成分(a)は、上述と同様に重合され、これを繰り返すことによって、明部に硬化した成分(a)濃度の高い層が形成される。暗部では、光強度が弱いため、フリーラジカルまたは酸が発生できず、そのため、残存する少量の成分(a)および残存する成分(b)はいずれも重合するに至らない。

【0043】露光後、キセノンランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ等の、光酸発生剤(d)の感光する波長域の光を発生する光源により全面露光するか、あるいは体積型ホログラム記録層を熱源または赤外線発生装置等の使用により加熱処理に付すことにより、未硬化の暗部において、光酸発生剤(d)から発生した酸の作用により成分(b)が重合するとともに、残存する光ラジカル発生剤(c)から発生したフリーラジカルの作用により、残存している少量の成分(a)も硬化する。こうして、塗膜内では、主に成分(a)から成る領域： α (屈折率= n_α)および主に成分(b)から成る領域： β (屈折率= n_β)の間で屈折率変調が生じて、ホログラムが記録される(図4(B))。

【0044】本発明の光硬化性組成物の塗膜の膜厚は、通常、0.05~100 μ mの範囲であってよく、前記用途(反射防止膜、高透過性フィルムまたはホログラム

記録層としての使用)に依存して変化してよい。例えば、光反射防止膜として使用する場合は、 $0.05 \sim 2.00 \mu\text{m}$ の範囲；光透過膜として使用する場合は、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲；またはホログラム記録層として使用する場合は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であってよい。

【0045】前記塗膜上には、その表面保護のために、公知の技術に従って、例えば、剥離可能な透明カバースheetや、酸素透過性の小さい口ウ状物質、水溶性またはアルカリ可溶性ポリマー等から選ばれる被覆層を設けてもよい。このような被覆層は、前記塗膜を硬化させた後または乾燥させた後に形成されてよいが、前記塗膜の光学的特徴および作用を阻害しないことが要求される。前記被覆層の厚さは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0046】本発明の光硬化性組成物を硬化するために使用する光源は、前記組成物が感光し得る波長、すなわち、紫外線から赤外線までの波長の光を発光するものであれば特に限定されず、例えば、アルゴンレーザー、ヘリウム-カドミウムレーザー、ヘリウム-ネオンレーザー*20

* およびクリプトンレーザー等のエキシマレーザーや半導体レーザー等のレーザー類、または超高圧水銀灯、高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の可視光域または紫外線領域の波長を発生する汎用の光源が挙げられる。

【0047】本発明の光硬化性組成物は、放射線硬化型塗料、光学フィルムあるいはホログラム記録材料等の用途に好適に使用できる。

10 【0048】

【実施例】実施例1

表1に示す組成を表示した配合量で混合し、攪拌した後、濾過することにより、光硬化性組成物を調製した。この光硬化性組成物を、バーコーター#20を用いて隠蔽率測定紙(JIS K 5400に準ずるもの；太佑機械株式会社製)上に膜厚 $20 \mu\text{m}$ で塗布して試験板を作成した。

【0049】

【表1】

(重量部)

組成	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
成分(a)						
リポキシVR-77 ¹⁾	750	750	750	750	—	750
A-TMM-3L ²⁾	2250	2250	2250	2250	—	2250
N-ビニルホルムアミド ³⁾	500	500	500	500	—	500
MEGAFAC F-177 ⁴⁾	30	30	30	30	30	30
成分(b)						
MS-51 ⁵⁾	3000	3000	3000	—	3000	—
成分(c)						
RHODORSIL PHOTOINITIATOR2074 ⁶⁾	366	366	366	366	366	366
イルガキュア-819 ⁷⁾	12	—	—	12	12	—
成分(e)						
エリスロシン	—	21	21	—	—	21
成分(f)						
TINUBIN350 ⁸⁾	—	—	120	—	—	120

【0050】表中、

1)：リポキシVR-77；昭和高分子株式会社製、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、エポキシ当量180；

2)：A-TMM-3L；新中村化学株式会社製、テトラメチロールメタントリアクリレート；

3)：N-ビニルホルムアミド；

4)：MEGAFAC F-177；大日本インキ化学

工業株式会社製、フッ素系非イオン型界面活性剤；

5)：MS-51；三菱化学株式会社製、ポリメトキシポリシロキサン(数平均分子量557)；

6)：RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074；ローヌ・ブーラン株式会社製、トリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；

7)：イルガキュア-819；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、ビス(2,4,6-トリメチル

ベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド；および
8)：TINUBIN350；チバ・スペシャルティ・
ケミカルズ株式会社製紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロ
キシ-3',5'-ジ-tert-ブチル)-ベンゾトリアゾ
ール

を表し、また、各成分は以下の意味を表す。

成分(a)：エチレン性不飽和二重結合を有する付加重
合可能な化合物、

成分(b)：Si原子に直結したアルコキシ基を少なく
とも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹
脂、

成分(c)：光ラジカル発生剤、

成分(d)：光酸発生剤、

成分(e)：増感色素、および

成分(f)：紫外線吸収剤。

【0051】評価試験

酸素存在雰囲気下において、前記試験板上10cmの距
離からUV光源：メタルハライドランプMB500N

(日本電池株式会社製、80W/cmタイプ)を用いて
3秒間光照射した。光照射後、前記組成物塗膜の表面硬
化性を、指触試験とキシレンラビング試験の2種類の方
法で試験した。

1) 指触試験

光照射後の試験板上の塗膜を、指で触れた結果を、以下*

評価試験	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
指触試験	○	○	○	△	-*	×
キシレンラビング試験 (ラビング回数)	≥50	≥50	40	10	-*	2

*：塗膜にひび割れが発生していたため、試験を行なわ
なかった。

上記表2の結果より、本発明の光硬化性組成物である実
施例1～3はいずれも、UVまたは700nm付近の可
視光の照射により良好な表面硬化性を与える塗膜を形成
し得ることが分かる。

【0054】実施例4

表3に示す組成および配合量を用いたこと以外は、実施
例1と同様にして光硬化性組成物を調製した。前記光硬
化性組成物を、75μmのPETフィルム(ルミラーT
タイプ；東レ株式会社製)の片面上に、アプリケーション
を用いて1mLギャップで塗布した後、90℃におい
て5分間乾燥させることにより、試料フィルムを作製し
た。得られた試料フィルムの塗膜形成面に、酸素存在雰
囲気下において、高圧水銀灯(日本電池株式会社製)を

*の評価基準に照らして評価した。結果を表2に示す。

評価基準；

○：塗膜表面は完全に硬化し、内部からの未反応モノマ
ーのブリードも生じなかった。

△：塗膜表面は完全に硬化しているが、指触により、内
部から未反応モノマーのブリードが発生する。

×：塗膜表面が未硬化である。

11) キシレンラビング試験

光照射後、試験板の塗膜表面上を、キシレンを含ませた
ネル製の布を用いてラビングし、試験紙表面が露出する
までのラビング回数を数えた。結果を表2に示す。

【0052】実施例2および3および比較例1～3

表1に示す組成および配合量を用いたこと以外は、実施
例1と同様にして各光硬化性組成物を調製し、それら
を用いて作製した試験板について指触試験とキシレンラ
ビング試験評価試験を行なった。ただし、実施例2および
3および比較例3では、光源としてハロゲンランプ(BE
AMAX社製、100V/200Wタイプ)を用い、酸素存
在雰囲気下において、試験板の塗膜表面から10cm上
から5分間光照射した。光源の光強度は、700nm光
において10mW/cm²であった。

【0053】

【表2】

用いて露光量2J/cm²で光照射した。光照射後の試
料フィルムについての550nmにおける透過率を、分
光光度計MCPD-3000(大塚電子株式会社製)で
測定した。測定用光線は、前記試料フィルム上の塗膜面
に対し0度で入射させた。また、対照試料として、塗膜
を形成していないPETフィルムの透過率も同様にして
測定した。測定結果を表3に示す。

【0055】比較例4および5

表3に示す組成および配合量に従って光硬化性組成物を
調製したこと以外は、上記実施例4と同様にして、試料
フィルムを作製し、その透過率を測定した。結果を表3
に示す。

【0056】

【表3】

(重量部)				
	対照試料	実施例4	比較例4	比較例5
光硬化性組成物				
成分(a)				
R712 ¹⁾	—	100	100	—
成分(b)				
MS-51 ²⁾	—	100	—	100
成分(c)				
ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート	—	5	5	5
メタノール	—	50	50	50
メチルエチルケトン	—	50	50	50
評価結果				
550nmでの透過率(%)	87.1	89.2	—	—*

*：塗膜にひび割れが発生していたため、試験を行なわなかった。

上記表3中の符号¹⁾：R712は、日本化薬株式会社製、ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタンを表す。また、表3中の符号²⁾：MS-51(三菱化学株式会社製)、および成分(a)、(b)、(c)および(d)はいずれも、前記実施例1で使用了ものと*

*同様の意味を表す。

【0057】表3の結果より、本発明の光硬化性組成物は良好な硬化塗膜を与え、更には、塗膜を形成していない対照試料に比べて高い透過率を提供することが分かる。

【0058】実施例5
【表4】

組	成	配合量(重量部)
成分(a)：		
	R712(日本化薬株式会社製) ¹⁾	300
成分(b)：		
	MS-51(三菱化学株式会社製) ²⁾	500
成分(c)：		
	3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チア-カルボシアニン、ヨウ素塩	5
	ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート	50
高分子結合剤：		
	メチルメタクリレート/エチルアクリレート共重合体 (共重合比=20/80)	200
溶媒：		
	n-ブタノール	1000
	メチルイソブチルケトン	1000

【0059】上記表中、符号¹⁾R712(日本化薬株式会社製)および²⁾MS-51(三菱化学株式会社製)はいずれも、実施例1および4と同様の意味を表す。

【0060】上記組成を表示した配合量で混合し、攪拌した後、濾過することにより、光硬化性組成物を調製した。光硬化性組成物をアプリケーションタを使用して16cm×16cmのガラス基板に塗布し、90℃で5分間乾燥させて塗膜を形成した。更にその上に、厚さ75μmのPETフィルム(ルミラーTタイプ、東レ株式会社製)をラミネートし、次いで3cm×4cmの寸法に切断して、試験板とした。

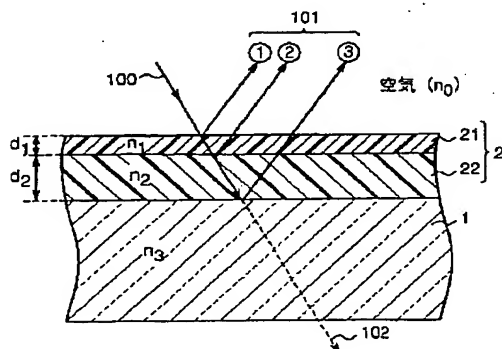
【0061】得られた試験板に、一光束露光法により、反射型ホログラフィック露光を行なった。ここで、一光束露光法による反射型ホログラフィック露光法の概略を、図3を参照して説明する。まず、光源としてアルゴンイオンレーザー11(発光波長=514nm)を用い、これからのレーザー光13を全反射ミラー12および12'を介して対物レンズ15に集光する。集光した光を、レンズ14を介して前記試験板10のPETフィルム3表面から露光する。PETフィルム3、塗膜2およびガラス基板1を通過した光は、その背後に配置した全反射ミラー12''により全反射し、再度、試験板10のガラス基板1側から入

射する。この際、PETフィルム3側から入射したレーザー光と、ガラス基板1側から再入射したレーザー光との干渉により干渉縞を有する光が形成される。この干渉縞に対応して塗膜2を硬化することにより、所望のホログラムが記録される。

【0062】本実施例におけるホログラフィック露光では、アルゴンイオンレーザーから発光するレーザー光の強度を $2.0\text{ mW}/\text{cm}^2$ に設定し、その光を試験板に30秒間露光した。照射後の試料板は、高圧水銀灯（日本電池社製、FL-1001-2）を用いて露光量 $8\text{ J}/\text{cm}^2$ で後露光して完全に硬化することにより、ホログラム記録を完了した。次に、大塚電子株式会社製分光光度計MCPD-3000を用いて試験板の透過スペクトルを測定し、それより回折効率を算出した。透過スペクトルの測定は、試験板のPETフィルムおよびホログラム記録面に、その面の法線方向から測定光を照射して行なった。その結果、前記試験板におけるホログラムの回折効率は約80%であった。

【0063】本実施例において、塗膜は、ホログラム露光時の干渉光の明部（すなわち、光強度の強い部分）に相当する露光部位では主に、成分（c）として含有される光ラジカル発生剤から発生したフリーラジカル的作用により、成分（a）がラジカル重合を生じ、また暗部（光強度の弱い部分）に相当する露光部位では主に、成分（c）として含有される光酸発生剤から発生した酸的作用により、成分（b）の加水分解が生じてシラノール基が発生し、その後、シラノール基の縮合により硬化し得ると考えられる。その結果、塗膜の明・暗部相当部位間では、硬化し得る主要成分の相違による屈折率差が生*

【図1】



＊じて、ホログラム記録が発現するものと考えられる。

【0064】

【発明の効果】本発明の光硬化性組成物は、酸素によって表面硬化性が阻害されず、また、迅速な内部硬化性を特徴とするため、光照射後に内部から表面への未反応成分のブリードが発生しない。従って、本発明の光硬化性組成物を用いることにより、酸素存在雰囲気下においても薄膜形成が可能である。本発明の光硬化性組成物から得られる塗膜は、優れた光学的性質を発現し得る。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】 相分離して硬化した本発明の光硬化性組成物の塗膜において、入射した光線が反射する様子を表す模式的な断面図である。

【図2】 相分離していない本発明の光硬化性組成物の硬化した塗膜において、入射した光線が反射する様子を表す模式的な断面図である。

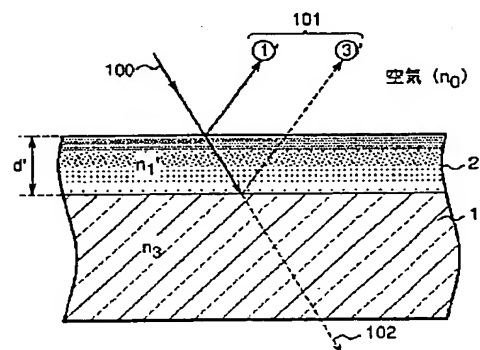
【図3】 一光束露光法による反射型ホログラフィック露光法の模式的な断面図である。

20 【図4】 本発明の光硬化性組成物の塗膜をホログラム露光するための干渉光の強度を表すグラフ、およびその干渉光を用いて露光されたホログラム記録層の模式的な断面図を表す。

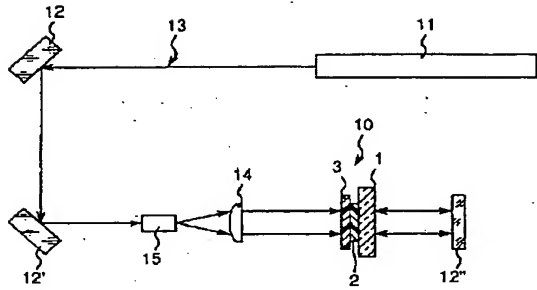
【符号の説明】

1…ガラス基板、2、2'…光硬化性組成物の塗膜、3…PETフィルム、10…試験板、11…アルゴンイオンレーザー、12、12'、12''…全反射ミラー、13…レーザー光、14…レンズ、15…対物レンズ、21、21'…塗膜上層、22、22'…塗膜下層、100…入射光、101…反射光、102…透過光。

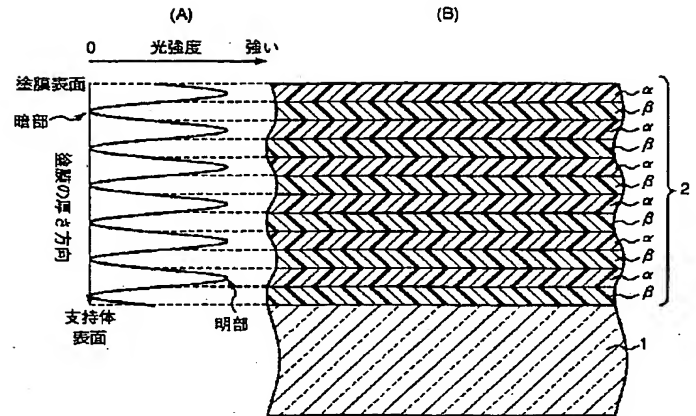
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/027

4 J 0 3 8

7/027

G 0 3 H 1/02

G 0 3 H 1/02

// C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

G 0 2 B 1/10

Z

(72)発明者 川畑 政巳

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ
ィント株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA13 AB14 AB20 AC01
AC08 AD01 BC12 BC14 BC31
BC43 BC45 BE00 BE07 CA00
CA41 CB13 CB14 CB15 CB16
CB33 CB41 CC02 CC17 DA13
2H048 GA05 GA33
2K008 DD13 FF17
2K009 AA05 CC22 CC24 CC42
4J002 BQ00W CD20X CF22X CF24X
CK02X CP05W CP07W CP08W
EA048 EA049 EB128 ED026
ED088 EE038 EE058 EE059
EF046 EF076 EH076 EK068
EN118 EP016 EQ018 EQ019
ES008 ET009 EU118 EU188
EV248 EV298 EV308 EW048
EW138 EW178 EX017 EX027
EX037 EX067 EX087 EY018
EZ008 FD020 FD050 FD090
FD099 GH00 GP00 HA05
4J038 DB031 DB032 DL051 DL052
DL111 DL112 DL121 DL122
FA011 FA012 FA061 FA062
FA081 FA082 FA091 FA092
FA151 FA152 FA161 FA162
FA281 FA282 KA03 KA06
KA08 NA19 PA17 PB08 PB11
PC03 PC08 PC10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.